

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Process for producing a layer of a superconductive material by epitaxy**

**Process for producing a layer of a superconductive material by epitaxy**

Patent Number: FR2626110  
Publication date: 1989-07-21  
Inventor(s): RAZEGHI MANIJEH;; OMNES FRANK;; DEFOUR MARTIN;; MAUREL PHILIPPE;; OLIVIER  
Applicant(s): THOMSON CSF (FR)  
Requested Patent: ☐ FR2626110  
Application Number: FR19880000541 19880119  
Priority Number(s): FR19880000541 19880119  
IPC Classification: C30B25/02; H01L21/205; H01L39/24  
EC Classification: H01L39/24J2F2  
EC Classification: H01L39/24J2F2  
Equivalents:

**Abstract**

According to the invention a thin layer of superconductive material is produced by LP-MOCVD (Low Pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposition = vapour phase epitaxy of organometallics at reduced pressure). Oxidation of the superconductor is carried out in step with the epitaxy by addition of an oxidising gas into the epitaxy reactor. Advantages and application: absence of reheating at high temperature and therefore possibility of producing a superconductive layer on a semiconductor.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : **2 626 110**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **88 00541**

(51) Int Cl<sup>4</sup> : H 01 L 39/24, 21/205; C 30 B 25/02.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

(22) Date de dépôt : 19 janvier 1988.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 29 du 21 juillet 1989.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

(71) Demandeur(s) : Société dite : THOMSON-CSF. Société  
anonyme. — FR.

(72) Inventeur(s) : Manijeh Razeghi, Frank Omnes, Martin  
Defour, Philippe Maurel et Olivier Acher, Thomson-CSF,  
S.C.P.I.

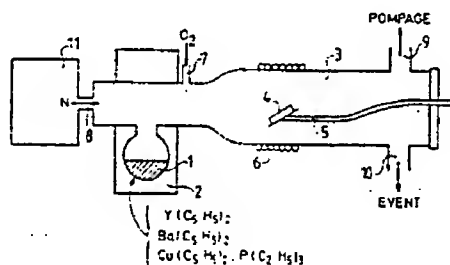
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Lardic, Thomson-CSF, S.C.P.I.

(54) Procédé de réalisation par épitaxie d'une couche d'un matériau supraconducteur.

(57) Selon l'invention une couche mince de matériau supracon-  
ducteur est réalisée par LP-MOCVD (Low Pressure Metalorga-  
nic Chemical Vapor Deposition = épitaxie en phase vapeur  
d'organométalliques à pression réduite). L'oxydation du supra-  
conducteur est réalisée au fur et à mesure de l'épitaxie par  
apport d'un gaz oxydant dans le réacteur d'épitaxie.

Avantages et applications : Absence de recuit à haute tem-  
pérature et donc possibilité de réalisation d'une couche supra-  
conductrice sur un semi-conducteur.



FR 2 626 110 - A1

PROCEDE DE REALISATION PAR EPITAXIE  
D'UNE COUCHE D'UN MATERIAU SUPRACONDUCTEUR

L'invention concerne un procédé de réalisation par épitaxie d'une couche d'un matériau supraconducteur et plus particulièrement un procédé permettant d'obtenir une couche mince supraconductrice monocristalline pouvant s'intégrer sur un substrat semiconducteur. La technique utilisée est la technique d'épitaxie en phase vapeur à faible pression d'organométalliques (LP-MOCVD ou Low Pressure Metalorganic Chemical vapor Deposition).

Les oxydes supraconducteurs à base de Y, Ba, Cu, O présentent une température critique élevée, pouvant avoisiner 90°K pour certaines compositions stoechiométriques d'allages ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  par exemple). Dès lors, on peut envisager de les utiliser dans des dispositifs à supraconducteurs fonctionnant à la température de l'azote liquide (77°K) et utilisant notamment l'effet Josephson. On peut citer des applications au traitement des signaux électriques hyperfréquences, analogiques (retard de signaux, changement de fréquence, corrélation de deux signaux, filtrage en fréquence) ou numériques (convertisseur analogique-numérique, circuits logiques, mémoires), mais également à la magnétométrie ainsi qu'à la photodétection (bolomètre).

Toutes ces applications rendent particulièrement intéressante l'intégration de dispositifs à supraconducteurs avec des circuits intégrés. On peut imaginer, par exemple, d'intégrer sur un même substrat semiconducteur un bolomètre à jonction Josephson avec son circuit d'amplification.

Pour de telles applications, il est nécessaire de pouvoir réaliser des couches minces monocristallines de supraconducteurs à base de Y, Ba, Cu, O sur des substrats semiconducteurs, Silicium ou III-V.

Les méthodes d'élaboration actuelles des couches minces de matériau supraconducteur tel que Y Ba Cu o par sputtering (pulvérisation cathode) et épitaxie par jet moléculaire (MBE ou Molecular Beam Electronic) nécessitent un  
5 dépôt préliminaire de Y, Ba, Cu suivi d'un recuit à 1000°C sous oxygène pour l'oxydation de la couche obtenue. Outre le fait que les dépôts réalisés sont fortement polycristallins, il est à noter qu'un chauffage à 1000°C sous oxygène est absolument incompatible avec toute technique de réalisation de circuits  
10 intégrés.

Une méthode de réalisation de couches minces supraconductrices monocristallines à plus basse température est donc nécessaire. La technique de LP-MOCVD permet de répondre à de telles exigences de façon à pouvoir réaliser des couches  
15 supraconductrices sur un substrat ou un dispositif semiconducteur sans détériorer ce semiconducteur.

L'invention concerne donc un procédé de réalisation d'une couche d'un matériau supraconducteur sur un substrat semiconducteur, caractérisé en ce qu'il comporte :

20 - une étape d'épitaxie en phase vapeur à pression réduite d'au moins un mélange d'organométalliques, le métal de chacun de ces organométalliques étant un constituant à épitaxier du matériau supraconducteur sur le substrat et d'un gaz oxydant apportant une espèce oxydante, chaque organométallique  
25 étant décomposé thermiquement tandis qu'un gaz porteur transfère les produits d'évaporation vers un substrat semiconducteur porté à une température déterminée, la composition du mélange d'organométalliques et le flux du gaz oxydant étant déterminés pour que le matériau supraconducteur  
30 ait une composition lui conférant des caractéristiques supraconductrices.

Les différents objets et caractéristiques de l'invention apparaîtront plus clairement dans la description qui va suivre faite à titre d'exemple en se reportant aux figures  
35 annexées qui représentent :

- la figure 1, un exemple d'une installation d'épitaixie permettant de mettre en oeuvre le procédé de l'invention ;

5 - la figure 2, une variante de l'installation d'épitaixie de la figure 1.

L'invention consiste donc en la réalisation par épitaixie en phase vapeur d'organométalliques à pression réduite (LP-MOCVD) de couches minces supraconductrices monocristallines à base de Y, Ba, Cu, O où l'oxygène peut être  
10 partiellement ou totalement remplacé par S, Se, Cl ou F.

Ces quatre éléments présentent en effet sensiblement la même affinité électronique que l'oxygène et sont susceptibles d'augmenter sensiblement la température critique de la couche supraconductrice ainsi que sa stabilité.

15 L'épitaixie par LP-MOCVD nécessite de disposer pour chaque constituant du matériau supraconducteur à épitaixier d'un composé organique à base de ce constituant. C'est ainsi que pour réaliser un matériau supraconducteur du type Y - Ba - Cu - O on doit disposer de sources organométalliques utilisables  
20 pour Y, Ba, Cu qui sont respectivement :

1) pour le baryum Ba :  $\text{Ba} (\text{C}_5\text{H}_5)_2 = \text{Cyclopentadienyl baryum}$

C'est un solide incolore qui se décompose avant d'atteindre son point de fusion.

2) pour l'yttrium Y :  $\text{Y} (\text{C}_5\text{H}_5)_2 = \text{Cyclopentadienyl yttrium}$ .

25 C'est un solide incolore dont le point de fusion est de 295°C.

L'yttrium peut être partiellement ou totalement remplacé par l'ytterbium dans les couches supraconductrices. A cette fin, on peut utiliser Yb  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2 = \text{Cyclopentadienyl}$   
30 ytterbium comme source d'ytterbium. C'est un solide vert sombre dont le point de fusion est de 273°C.

3) Pour le cuivre Cu :  $\text{Cu} (\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot \text{P} (\text{C}_2\text{H}_5)_3 = \text{Cyclopentadienyl cuivre} + \text{triéthylphosphine}$ .

35 C'est un solide incolore dont le point de fusion est de 127°C.



Les sources gazeuses oxydantes utilisables pour les autres espèces chimiques sont selon l'invention, outre l'oxygène  $O_2$  :

- HCl pour Cl,
- $H_2S$  pour S
- un mélange gazeux à base de Fluor (F)
- un mélange gazeux à base de Sélénium (Se)

La figure 1 représente un schéma de principe du réacteur LP-MOCVD pour l'épitanie de couches minces supraconductrices selon l'invention.

Un creuset 1 contient un mélange de poudres organiques à base de constituants du matériau supraconducteur à obtenir. Par exemple, dans le cas d'un matériau supraconducteur Y Ba Cu O, on a dans le creuset un mélange des organométalliques précédemment décrits tels que Y  $(C_5H_5)_2$ , Ba  $(C_5H_5)_2$ , Cu  $(C_5H_5)_2$ ,  $P(C_2H_5)_3$ . Ces poudres d'organométalliques sont dans des proportions adéquates pour obtenir le stoechiométrie voulue.

Le creuset 1 est placé au sein d'un four de pyrolyse 2 porté à une température de 700 à 800°C de manière à décomposer les organométalliques.

Au-dessus du creuset circule un gaz tel de l'azote (gaz vecteur) fourni par un réservoir 11 et communiquant par un accès 8 avec le réacteur. Ce gaz se charge en un composé de constituants contenus dans le mélange de poudres d'organométalliques tels que Y, Ba, Cu dans les proportions de composition du mélange de poudre. Le réacteur est à une pression, par exemple, de 1/10 d'atmosphère.

Selon l'invention, l'accès 7 permet d'injecter de l'oxygène  $O_2$  ou un gaz à base d'un élément chimique ayant des propriétés oxydantes voisines de l'oxygène tel que du chlore (Cl), du soufre (S), du sélénium (Se), du fluor (F) et ayant la même élément électro-négativité que l'oxygène.

Le mélange de gaz ainsi injecté par l'accès 8 et porteur des constituants Y, Ba, Cu est transmis dans une

chambre de réaction 3 avec un apport d'élément oxydant qui a lieu par un accès 7 à l'entrée de la chambre 3.

La chambre de réaction est constituée d'un tube de quartz 3 au sein duquel un substrat 4 monocristallin (Si ou semiconducteur III-V) est positionné sur un susceptible 5 en graphite chauffé par induction à l'aide d'enroulements 6.

A vitesse de dépôt faible, les composés Y, Ba, Cu et O (ou un autre oxydant) réalisent une couche monocristalline de supraconducteur.

Des sorties 9 et 10 permettent l'évacuation des gaz résiduels après passage dans la chambre de réaction 3.

L'exemple est donné ci-après d'un dépôt Y, Ba, Cu, O, sur substrat de Silicium. La procédure doit être la suivante :

1) Un chauffage du substrat de Silicium est opéré pour nettoyer le substrat 4.

2) On envoie l'azote à travers le four de pyrolyse qui contient les organométalliques à base de Y, Ba et Cu. Ce gaz vecteur se charge en Y, Ba, Cu, puis est envoyé vers la chambre de réaction pour y réaliser le dépôt.

Une quantité contrôlée de  $O_2$  est jointe à cette phase gazeuse pour incorporer dans la couche supraconductrice la quantité d'oxygène  $O_2$  désirée.

Le dépôt de Y, Ba, Cu et O est fait sur le substrat de Silicium porté à une température comprise entre 400 et 500°C.

Cette température est tout à fait compatible avec la présence de composants électroniques sur le substrat de Silicium.

La vitesse de dépôt doit être faible, de l'ordre de 1 angstroem par seconde pour réaliser une couche monocristalline.

Dans ce qui précède, on considère que l'installation d'épitaxie ne possède qu'un four de pyrolyse et un seul creuset comme représenté sur la figure. Sans sortir du cadre de l'invention, on peut également envisager d'avoir autant de creusets 11, 12, 13 qu'il y a de types de poudres organométalliques et donc de constituants et éventuellement

autant de fours de pyrolyse. La sortie de chaque creuset est raccordée comme cela est représenté en figure 2 à l'enceinte de réaction 3, de telle façon que le gaz porteur provenant du réservoir 11 passe au-dessus de chaque sortie de creuset 11, 12, 13. Des vannes 14, 15, 16 permettent de régler les débits de matériaux provenant des creusets 11, 12, 13 pour obtenir une composition déterminée du matériau supraconducteur. Selon l'exemple précédent, les creusets pourraient contenir les produits suivants :

- 10 - pour le creuset 11 =  $Y(C_5H_5)_2$
- pour le creuset 12 =  $Cu(C_5H_5)_2 \cdot P(C_2H_5)$
- pour le creuset 13 =  $Ba(C_5H_5)_2$

Les températures des creusets pourront de ce fait être réglées indépendamment les unes des autres.

- 15 Les avantages de la technique de croissance décrite ci-dessus par rapport aux techniques actuellement existantes d'élaboration de supraconducteurs YBaCuO telles que le frittage, le sputtering, la MBE sont les suivants :

- 20 1) On peut effectuer une croissance par monocouches atomiques.

On peut ainsi obtenir un monocristal contenant une quantité d'oxygène parfaitement contrôlée et obtenir une excellente homogénéité de composition d'alliage.

- 25 2) On peut remplacer facilement la source d'oxygène par d'autres types de sources gazeuses telles que  $H_2S$ , ... de manière à réaliser et tester différents alliages.

3) Grande simplicité de mise en oeuvre, flexibilité.

- 30 4) L'incorporation de l'oxygène (ou de l'élément oxydant) se fait en cours de croissance et ne nécessite pas un recuit à haute température.

Il est bien évident que la description qui précède n'a été faite qu'à titre d'exemple non limitatif. D'autres variantes peuvent être envisagées sans sortir du cadre de l'invention. Les valeurs numériques n'ont été fournies uniquement que pour illustrer la description. Par ailleurs, l'application de

l'invention à un matériau à base de  $\text{YBaCuO}$  n'a été fournie qu'à titre d'exemple, ainsi que l'utilisation de l'oxygène qui peut être remplacé par un autre élément tel que chlore, soufre, sélénium ou fluor.

## REVENDECATIONS

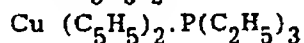
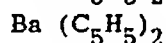
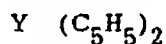
1. Procédé de réalisation d'une couche d'un matériau supraconducteur sur un substrat semiconducteur, caractérisé en ce qu'il comporte :

- une étape d'épithaxie en phase vapeur à pression réduite d'au moins un mélange d'organométalliques, le métal de chacun de ces organométalliques étant un constituant à épithaxier du matériau supraconducteur sur le substrat et d'un gaz oxydant apportant une espèce oxydante, chaque organométallique étant décomposé thermiquement tandis qu'un gaz porteur transfère les produits d'évaporation vers un substrat semiconducteur porté à une température déterminée, la composition du mélange d'organométalliques et le flux du gaz oxydant étant déterminés pour que le matériau supraconducteur ait une composition lui conférant des caractéristiques supraconductrices.

2. Procédé de réalisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz oxydant est à base d'un élément chimique oxydant autre que l'oxygène et ayant la même électro-négativité que l'oxygène.

3. Procédé de réalisation selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte l'épithaxie de plusieurs organométalliques séparément, le métal de chaque organométallique étant un constituant du matériau supraconducteur à obtenir et le débit d'évaporation de chaque organométallique étant réglé de façon à obtenir des caractéristiques déterminées du matériau supraconducteur.

4. Procédé de réalisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que pour obtenir un matériau du type YBaCuO, les organométalliques sont à base de :



5. Procédé de réalisation selon la revendication 2, caractérisé en ce que le gaz porteur est gaz à base de chlore, de Sélénium, de Fluor ou de Soufre.

FIG. 1

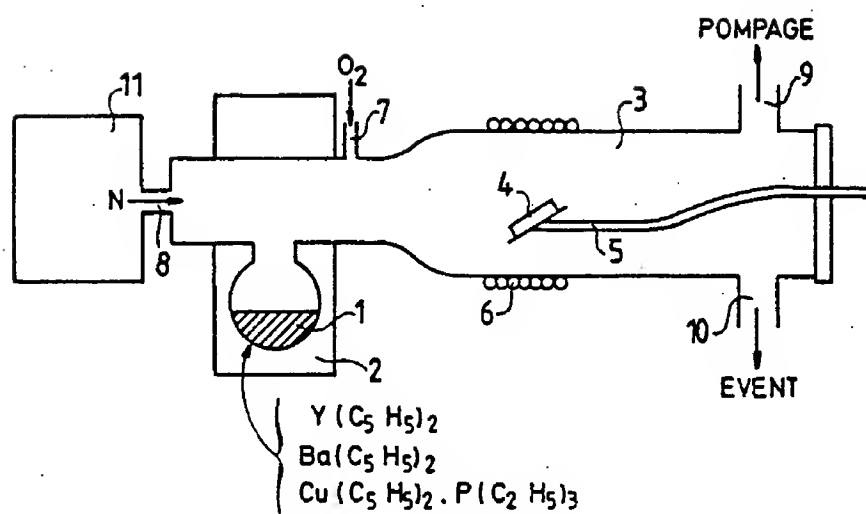
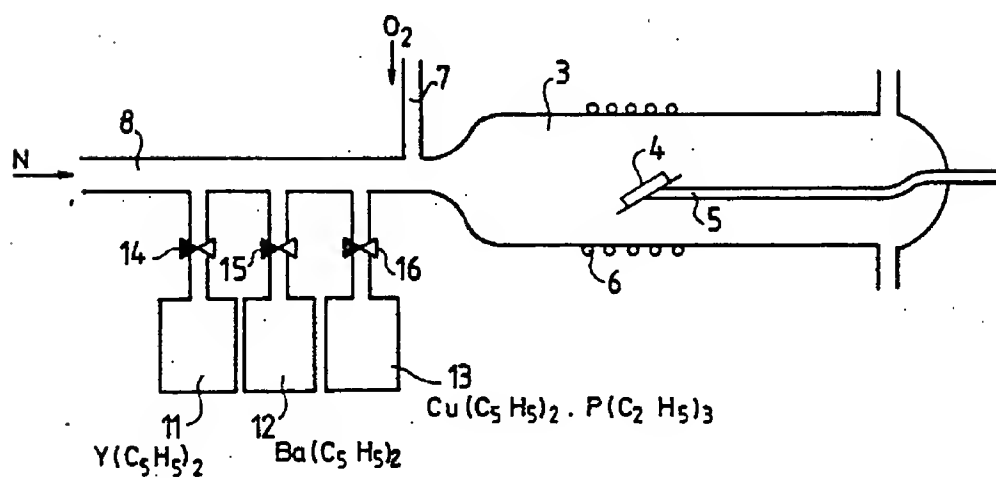


FIG. 2



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**